Über das

1- und 2-Cumaranamin.

(Amidohydrocumaron.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Koenig
aus Kaiserslautern

ACAD. LIBRARY RIGA

Rostock
H. Winterberg's Buchdruckerei
1905

Referent: Herr Professor Dr. Stoermer.

Meiner lieben Mutter gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0090

Zur Darstellung der sich vom Cumaron ableitenden Amidocumarone sind eine Reihe von Versuchen gemacht worden.

So wollten R. Stoermer und O. Richter[1] durch Reduktion des Nitrocumarons zu der entsprechenden Base gelangen

$$C_8H_5O.NO_2 + 4H = C_8H_5O.NH_2 + 2H_2O.$$

Während es aber leicht gelang die Nitrokörper zu erhalten, konnten das Reduktionsprodukt desselben nicht gewonnen werden.

Des weiteren versuchten R. Stoermer und G. Calov[2] das 1-Amidocumaron nach folgenden drei Reaktionen zu erhalten:

1) von der Cumarilsäure aus durch Ersatz der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe nach der Curtius'schen Reaktionsfolge.

2) aus dem Cumarilamid nach der A. W. Hofmann'schen Reaktion, sowie

3) von den beiden Oximen, dem 1-Acetylcumaronoxim und dem Dicumarylketonoxim aus mittels der Beckmann'schen Umlagerung und durch darauf folgende Spaltung der Reaktionsprodukte.

Da alle diese Arbeiten zu einem Amidocumaron nicht geführt haben, war es aussichtsvoller, die Gewinnung der Derivate des

[1]) O. Richter, Inaug.-Diss. 1898, S. 24.
[2]) G. Calov, Inaug.-Diss. Rost. 1901, S. 56—63.

Hydrocumarons zu versuchen, zumal nach einer Mitteilung A. W. Hofmann's an M. Freund[1] gerade die ungesättigten Säureamide nicht zu Aminen abbaubar sein sollten.

Zur Darstellung des 1-Cumaranamins (1-Amidohydrocumarons) standen, von bekannten Körpern ausgehend, folgende Wege offen:

1) direkt von der Hydrocumarilsäure (Cumaranilsäure) beziehungsweise ihrem Ester aus, durch Ersatz der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe nach Curtius[2].

2) Aus dem Amid der Cumaranilsäure nach der A. W. Hofmann'schen Reaktion.

Im Verlauf der Versuche zur Darstellung des Amids, nach Curtius, wurde zuerst das Hydrazid leicht und glatt erhalten:

$$C_6H_4\begin{<}{O}{CH_2}\end{>}CH \cdot COO\,C_2H_5 + N_2H_4 =$$

$$C_6H_4\begin{<}{O}{CH_2}\end{>}CH \cdot CO\,NH \cdot NH_2 + C_2H_5OH$$

Dagegen war die Gewinnung des Azides aus demselben mittels salpetriger Säure mit Schwierigkeiten verknüpft:

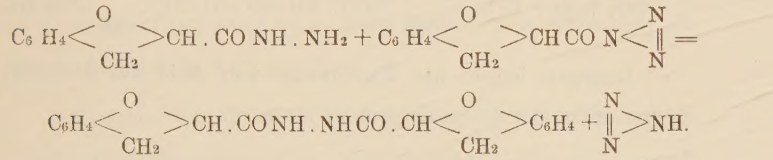
$$C_6H_4\begin{<}{O}{CH_2}\end{>}CH \cdot CO\,NH \cdot NH_2 + NO \cdot OH =$$

$$C_6H_4\begin{<}{O}{CH_2}\end{>}CH \cdot CO\,N\begin{<}{\|}{N}\end{>}{N} + H_2O.$$

Wie im praktischen Teile dieser Arbeit näher ausgeführt, entstand nämlich bei Anwendung der berechneten Menge Natriumnitrit nicht das erwartete Azid, sondern das Dicumaranilsäure-

[1]) Ber. 21. 2695 (1888).
[2]) J. pr. Ch. 50. 276, 285. 52. 214.

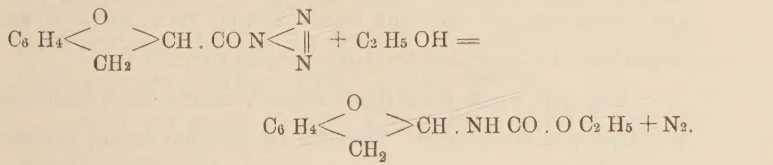
hydrazid und zwar durch Einwirkung von intermediär gebildetem Azid auf noch unverändertes Hydrazid, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure:

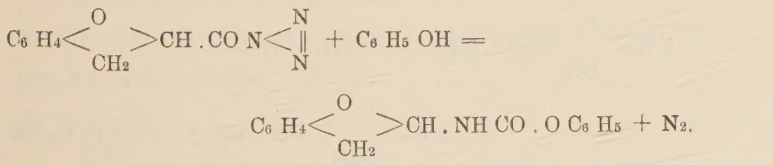


Dagegen gelang es bei Anwendung eines Überschusses von Nitrit das Azid zu erhalten, allerdings als einen sehr labilen Körper, den unzersetzt aufzubewahren auch in kleiner Menge nicht möglich war.

Curtius[1] hat, bei dem Versuche die Azide zweibasischer Säuren darzustellen, statt deren in den meisten Fällen die symmetrischen Dihydrazide erhalten; vielleicht wäre es auch hier möglich, durch einen Überschuss an Nitrit zum Ziele zu gelangen.

Eine Reihe von Derivaten des Azids konnten nach folgenden Gleichungen leicht erhalten werden.





[1]) J. pr. Ch. 54. 68, 81 (1896.)

$$2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CO\,N\!<\!\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + H_2O =$$

$$CO_2 + N_2 + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,NH\,CO\,NH\,CH\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4.$$

Dagegen wurde bei Einwirkung von Azid auf Anilin in Benzol nicht der Cumaranylphenylharnstoff

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,NH\,CO\,NH\,C_6H_5$$

sondern das Säureanilid erhalten:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CO\,N_3 + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CO\,NH\,C_6H_5 + N_3H\,.\,NH_2\,C_6H_5.$$

Es reagiert hier also das Azid, was auch Curtius[1] angibt, wie ein Säurehalogenid.

Zur Darstellung des Amins kamen nur Urethan, Phenylurethan und Harnstoff in Betracht, jedoch führten eine Reihe von Versuchen, zur Spaltung dieser Körper, nicht zu dem gewünschten 1-Cumaranamin (1-Amidohydrocumaron).

Dagegen wurde im Verlaufe dieser Versuche die Abspaltung von Cumaron beobachtet. Dieselbe ist offenbar darauf zurückzuführen, dass das gebildete 1-Cumaranamin

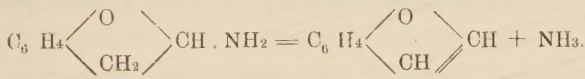
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,NH\,CO\,.\,OC_2H_5 + H_2O =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,NH_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

---

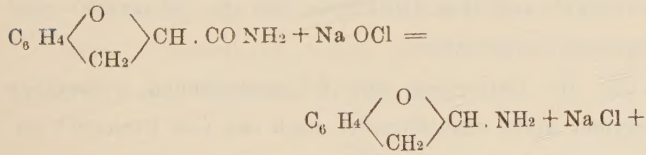
[1]) J. pr. Ch. (II) 52. 216. (1895.)

sich momentan in Cumaron und Ammoniak spaltet:



In der Tat gelang es in allen Fällen auch Ammoniak als Reaktionsprodukt nachzuweisen.

Nunmehr wurde versucht von dem, aus dem Cumaranilsäureaethylester gewonnenen, Cumaranilsäureamid nach der A. W. Hofmann'schen[1] Reaktion resp. nach der Graebe'schen[2] Modifikation derselben durch Einwirkung einer berechneten Menge Chlor in alkalischer Lösung, bei regelrechtem Verlauf der Reaktion zu dem 1-Cumaranamin zu gelangen:



Aber auch bei diesen Versuchen war es weder in der Wärme. noch unter Abkühlen möglich eine Base zu erhalten; das Reaktionsprodukt bestand immer in einem braunen. alkalilöslichen Harze, das beim trocknen Erhitzen und darauf folgender Wasserdampfdestillation etwas Cumaron lieferte.

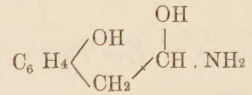
Auch hier wurde in allen Fällen das Auftreten von Ammoniak beobachtet.

Es war somit nicht möglich das 1-Cumaranamin zu isolieren, da sich dasselbe offenbar im Entstehungsmomente in Cumaron und Ammoniak spaltet.

---

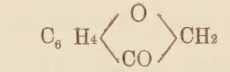
[1]) Ber. 15. 762.
[2]) Ber. 35. 3, 2747.

Diese grosse Unbeständigkeit ist wohl darauf zurückzuführen, dass dasselbe das Anhydrid eines Körpers von der Formel:



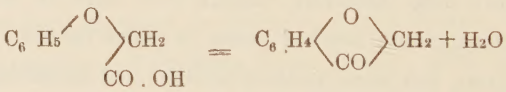
ist, der wohl sehr wenig beständig sein dürfte.

Die Gewinnung des 2-Cumaranamins wurde vom Cumaranon aus versucht.

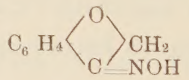


Das Ketocumaran wurde zuerst von Friedländer und Neudörfer[1] und fast gleichzeitig von R. Stoermer und F. Bartsch[2] aufgefunden.

Das zur Darsteliung des 2-Cumaranamins notwendige Cumaranon wurde ausschliesslich nach den von letzteren[3] angegebenen Verfahren durch Condensation von Phenoxyessigsäure mittels Phosphorpentoxyd erhalten:



Aus diesem wurde alsdann mittels Hydroxylaminchlorhydrat das schon von R. Stoermer und F. Bartsch[4] dargestellte Oxim



---

[1]) Ber. 30. 1077.
[2]) Ber. 30. 1712.
[3]) Ber. 33. 3176.
[4]) F. Bartsch, Inaug.-Diss. Rostock 1900, pag. 26.

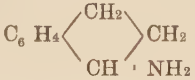
gewonnen und aus diesem, nach dem von Goldschmidt[1] angegebenen Verfahren, durch Reduktion mittels Natriumamalgam in essigsaurer Lösung, das 2-Cumaranamin erhalten.

Bekanntlich haben die Derivate des Cumarons und Hydrocumarous

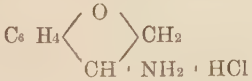
grössten Teils Analoga in der Inden- und Hydrindengruppe

von denen sie sich in ihren Formeln ja nur durch Ersatz der einen Methylengruppe durch ein O-Atom unterscheiden.

Dem 2-Cumaranamin würde also das von Kipping[2] dargestellte α-Amidohydrinden (Hydrindamin)



entsprechen. Da das salzsaure Salz desselben nun beim Erhitzen glatt in Inden und Ammoniumchlorid zerfällt und so die bequemste Methode zur Darstellung des Indens liefert, war es interessant das Verhalten des Cumaranaminchlorhydrats

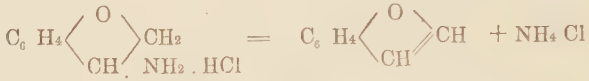


kennen zu lernen.

---

[1]) Ber. 19. 3232.
[2]) C. 1900 I. 770.

In der Tat vollzieht sich auch hier die Spaltung glatt: bei der trocknen Destillation zerfällt dasselbe in Cumaron und Ammoniumchlorid



Weitere Analoga finden sich in der Terpenreihe[1]; so zerfällt Pinylaminchlorhydrat in Salmiak und Cymol:

$$C_{10}H_{15}NH_2 . HCl = NH_4Cl + C_{10}H_{14}.$$

Dihydrocarvylaminchlorhydrat in Terpinen:

$$C_{10}H_{17}NH_2 . HCl = NH_4Cl + C_{10}H_{16}$$

Vestrylaminchlorhydrat in Carvestren mit Salmiak:

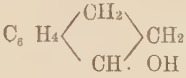
$$C_{10}H_{17}NH_2 . HCl = C_{10}H_{16} + NH_4Cl$$

Das verschiedene Verhalten des 1- und 2-Cumaranamins dokumentiert sich also darin, dass wie weiter oben angegeben, das 1-Urethylcumaran

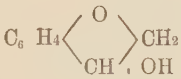
mit Salzsäure schon in der Kälte Cumaron liefert, indem das intermediär gebildete 1-Cumaranaminchlorhydrat momentan in Cumaron und Amoniumchlorid zerfällt, während in gleicher Weise mit dem salzsauren Salz des 2-Cumaranamins angestellte Versuche lehrten, dasselbe weder in der Kälte, noch beim Kochen mit konzentrierter Salssäure verändert wird, wohl aber bei zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 120—130° oder bei der trocknen Destillation einer analogen Spaltung unterliegt.

[1]) Heusler, die Terpene S. 120. 128. 129.

Dem von Wislicenus und A. Koenig[1] durch Einwirkung von Nitrit auf Hydrindamin erhaltenen α-Oxyhydrinden

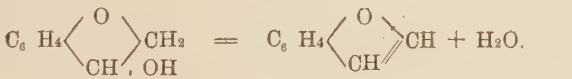


musste hier das 2-Cumaranol (2-Oxyhydrocumaron) entsprechen.

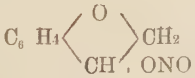


Die Darstellung desselben wurde auf die übliche Weise durch Erwärmen des 2-Cumaranaminchlorhydrats mit Nitrit in wässeriger Lösung versucht. Hierbei zeigte sich jedoch, dass schon bei gelindem Erwärmen Cumaron abgespalten wurde, das nach dem Übertreiben mit Wasserdämpfen leicht identifiziert werden konnte.

Das 2-Cumaranol spaltet sich also offenbar sofort in Cumaron und Wasser:

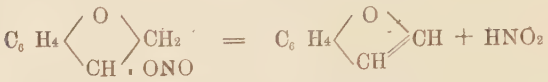


Da Versuche, ohne Erwärmung zum Ziele zu kommen, zeigten, dass hierbei das Nitrit nicht einwirkt, wurde eine Lösung der salzsauren Base und eines Überschusses von Nitrit, in der Kälte tropfenweise mit Salzsäure versetzt und hierbei in überraschend leichter Weise ein Körper erhalten, der in seinem Verhalten und in seinen Analysenzahlen auf den Salpetrigsäureester des 2-Cumaranols deutete:



[1]) Ber. 26. R. 709. (1893).
Annal. 275 S. 350 (1893).

Beim Versuche ihn zu destillieren, zersetzte er sich in Cumaron und salpetrige Säure:



Da der Salpetrigsäureester so relativ leicht zugänglich war, musste es eventuell gelingen, durch Verseifung desselben das Cumaranol zu erhalten, aber eine Reihe in dieser Richtung angestellte Versuche bewiesen nur die sehr labile Natur desdelben, da immer, ja selbst beim Kochen mit Wasser, die Abspaltung von Cumaron beobachtet und nachgewiesen werden konnte.

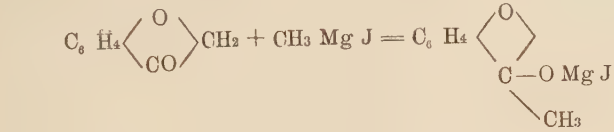
Nur zweimal gelang es durch Auflösen des Esters in kalter Natronlauge, worin er sich in reinem Zustande farblos löst, sofortiges Übersäuern mit Salzsäure und Ausäthern, einen bei 71 resp. 77° schmelzenden Körper zu erhalten.

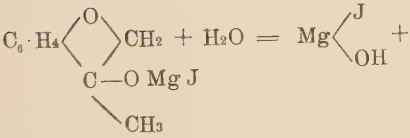
Derselbe enthielt keinen Stickstoff mehr und lieferte, mit Wasserdämpfen destilliert Cumaron. Eine Analyse desselben konnte nicht gemacht werden, da er nur in geringer Menge vorhanden war und sich auch diese, bei Aufbewahren im Exsikkator auf einem Tonteller, schon innerhalb weniger Stunden zu einer schmierigen Masse zersetzte.

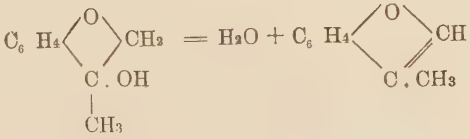
Die grosse Neigung des Cumaranols durch Wasserabspaltung in Cumaron überzugehen, dürfte auch einen bequemen Weg liefern zur Darstellung substituierter Cumarone, indem man, ausgehend vom Cumaranon, nach der Grignard'schen[1] Reaktion, die entsprechenden tertiären Alkohole darstellt und

[1]) C. 1901. 2. 623.

aus diesen Wasser abspaltet, was, wie Grignard beobachtet hat, leicht schon im Laufe der Reaktion eintreten kann.

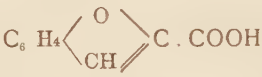






Experimenteller Teil.

Cumarilsäure o. 1-Cumaroncarbonsäure.



Die Darstellung der in grösseren Mengen gebrauchten Cumarilsäure wurde in der von Fittig nnd Ebert[1] angegebenen Weise vorgenommen. 52 g fein zerriebenes Cumarin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung zu 60 g, ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom hinzu gefügt. Das nach dem freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in derben Kristallen zurückbleibenne Cumarondibromid wurde, zur Entfernung anhaftenden Broms, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet und alsdann, zerrieben, in kleinen Portionen in heisse, alkoholische Kalilösung eingetragen, wobei eine heftige Reaktion unter Bromkaliumabscheidung stattfand. Nachdem alles Cumarindibromid eingetragen war, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann, bis zur Lösung des Bromkaliums, mit viel Wasser versetzt.

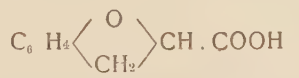
Aus der filtrierten Lösung schied ich beim Ansäuren mit Salzsäure, die Cumarilsäure als dicker, weisser Niederschlag

[1]) Annal. 216, 163. (1882).

aus. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete die Säure derbe Nadeln, die bei 191—192° schmolzen. Es wurden so bis zu 90% Ausbeute erhalten.

Hydrocumarilsäure.

(Cumaranilsäure o. Cumarancarbonsäure.)



Während die Hydrocumarilsäure von Fittig und Ebert[1] durch Reduktion von Cumarilsäure mittels Natriumamalgam in saurer Lösung gewonnen wurde, wurde die zu dieser Arbeit verbrauchte mit viel besserem Erfolge in alkalischer Lösung erhalten und zwar folgendermassen: 50 g Cumarilsäure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und alsdann allmählich mit einem sehr grossen Überschusse von 2½%igem Natriumamalgam versetzt und bis zur Verflüssigung desselben, unter häufigem Umschütteln, stehen gelassen. Hierauf wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Quecksilber abgegossen, dann mit Salzsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert, da die Hydrocumarilsäure nur langsam vollkommen in den Aether geht. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde die Säure unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Sie schmilzt unter heissem Wasser und scheidet sich, wenn nicht rein, auch beim Abkühlen, aus konzentrierten Lösungen, in öliger Form aus, um bei weiterem Erkalten zu erstarren. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser,

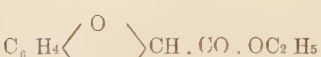
[1]) Annal. 216, 166. (1882.)

leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus Wasser umkristallisiert bildet sie, in reinem Zustande, schöne, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 116,5° C. In nicht zu verdünnter, wässriger Lösung gibt sie mit Eisenchlorid einen braunroten, voluminösen Niederschlag.

Es wurden so aus 50 g Cumarilsäure wiederholt 44—46 g Hydrocumarilsäure erhalten = 87—91 % der Theorie.

Cumaranilsäureester.

(Hydrocumarilsäureaethylester.)



Der Ester bildet sich leicht[1] beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung der Säure. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Waschen des Rückstandes mit Sodalösung, bleibt er als ein Öl zurück, welches bei 273° C ohne Zersetzung vollkommen farblos übergeht und beim Abkühlen zu einer weissen Kristallmasse erstarrt. Schmp. 23°. Unlöslich in Wasser.

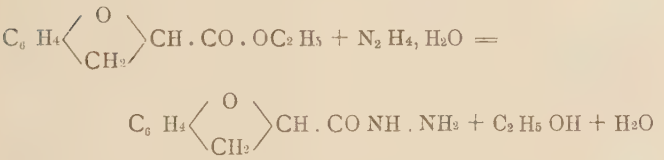
Cumaranilsäurehydrazid.

Das Hydrazid der Cumaranilsäure wurde nach Curtius[1] durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Cumaranilsäure-

[1]) Annal. 216, 166. (1882.)
[2]) Ber. 27 R. 896. (1894.)
J. pr. Ch. [2] 50, 276. (1894.)

aethylester gewonnen und zwar wurden 1 Mol. bez. 20,0 g Ester in wenig absolutem Alkohol gelöst und zu 1½ Mol. Hydrazinhydrat bez. 16 g einer 50%igen Lösung desselben gegossen. Die Mischung wurde alsdann noch ca. 2 Stunden, auf dem lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflusskühler, erhitzt. Beim Erhalten erstarrte sie fast vollkommen zu einer weissen Kristallmasse.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Aus Alkohol kristallisiert das Hydrazid in schneeweissen, leichten Nadeln vom Schmp. 148° C. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es schon bei niederer Temperatur unzersetzt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, viel leichter als das Hydrazid der Cumarilsäure, ebenso in Alkohol, schwerer, aber auch noch ziemlich reichlich, in Aether. Es reduziert sowohl Fehling'sche Lösung, wie auch ammoniakalische Silberlösung.

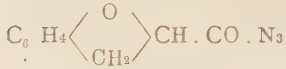
Die erhaltenen Ausbeuten entsprachen ziemlich den theotisch berechneten.

Stickstoffbestimmung:

0,2003 g Substanz gaben bei 19° C und 767,5 mm Barometerstand 27,2 ccm Stickstoff entspr. 15,76 %.

Berechnet $C_9H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N = 15,73 %	N = 15,76 %

Cumaranilsäureazid.



Nach der von Curtius[1] angegebenen Methode für die Darstellung von Säureaziden wurde 1,0 g Cumaranilhydrazid in ca. 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösung durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz auf ungefähr 0—2° abgekühlt. Alsdann wurde 1 Mol. bez. 0,5 g 92%iges Natriumnitrit, ebenfalls in Wasser gelöst und gut abgekühlt, hinzugefügt. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure schieden sich weisse Flocken ab, die sich beim Stehenlassen am Boden des Gefässes sammelten. Nach dem Abfiltrieren wurde jedoch die Beobachtung gemacht, dass sich keineswegs ein Azid gebildet hatte; dann während das erwartete Azid ein relativ niedrig schmelzender Körper sein musste, zeigte das gebildete Produkt einen Schmelzpunkt von 229—230° C.

Bei weiteren ca. 10 Versuchen, wobei in Lösungen von 1,0 bis 5,0 g Hydrazid in 1000 g Wasser gearbeitet wurde, erhielt ich stets diesen hochschmelzenden Körper.

Ein Azid musste beim Kochen mit Wasser einen Harnstoff, mit Alkohol ein Urethan nach später angegebenen Gleichungen geben; der erhaltene Körper wurde weder beim Kochen mit Wasser noch mit Alkohol verändert.

Beim Erhitzen des Azids musste, wie Stoermer und Obarski[2] bewiesen, nach folgender Gleichung ein Cyanat entstehen:

[1]) Ber. 27. R. 898. (1894.)
J. pr. Ch. [II.] 50. 285. (1894.)

[2]) Obarski, Inaug.-Diss. Rostock 1903.

Es wurde deshalb etwas des Körpers auf den Platinbleche erhitzt, das erwartete Verpuffen und der stechende Geruch eines Cyanates waren hierbei jedoch nicht wahrzunehmen.

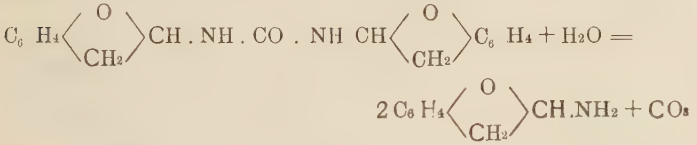
Mehrere Stickstoffbestimmungen lieferten, wie unten angegeben, 8,6, 8,7, 8,7, 8,8 % N, während für das Azid 22,2 % berechnet wurden.

Es wurde nun zunächst angenommen, dass sich das Azid vielleicht schon, beim Entstehen in Gegenwart von Wasser, nach folgender Gleichung umgesetzt habe:

$$2\,C_8H_7O.CO\,N_3 + H_2O = 2\,N_2 + CO_2 + C_8H_7O.NH.CO.NH.C_8H_7O.$$

Für einen Körper dieser Konstitution passten aber weder die gemachten Analysen, es wurden 9,45 % N für ihn berechnet, noch das Resultat der mit ihm vorgenommen Spaltung mittels konzentrierter Salzsäure.

Wie man den s.-Diphenylharnstoff mit konz. Salzsäure in Anilin und CO_2 spalten kann[1] hätte man hier die Bildung des 1 Amidohydrocumarons (1-Cumaranamins) erwarten müssen nach folgender Gleichung:



Zu diesem Versuche wurde 1,0 g des bei 229—230° schmelzenden Körpers mit ca. 5 ccm konz. Salzsäure im Rohr ca. 2 Stunden auf 120° erhitzt.

Der Rohrinhalt nahm hierbei etwas rötliche Färsung an und beim Erkalten schieden sich reichlich Kristalle aus. Aus denselben liess sich jedoch durch Alkalien keine Base eliminieren' dagegen zeigten sie alle Eigenschaften der Hydrocumarilsäure:

[1]) Richter II. 237. A. 175, 313.
J. pr. Ch. [II.] 52, 212.

Sie lösten sich in Natriumcarbonatlösung unter Aufbrausen und zeigten nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 116,5° C.

Es lag also in dem bei 229—230° schmelzenden Körper offenbar noch ein Derivat der Cumaranilsäure vor und zwar das symmetrische

Dicumaranilsäurehydrazid

$C_8H_7O.CONH.NH.CO.C_8H_7O.$

Curtius hat nachgewiesen, dass solche symmetrische Säuredihydrazide aus den Monohydraziden nach verschiedenen Methoden entstehen und z. B. das Dibenzhydrazid nach folgenden Methoden[1] erhalten:

1) Erhitzen des Hydrazids bei 180° im Ölbade, bis die Gasentwickelung aufhörte:

$$2\,C_6H_5CO.NHNH_2 = C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + N_2H_4$$

2) Durch Einwirkung des Säureesters auf prim. Benzhydrazid:

$$C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5CONH.NH_2 = C_6H_5CONH.NHCOC_6H_5 + C_2H_5OH$$

3) Am besten durch Einwirkung von Jod (oder HgO) auf das primäre Säurehydrazid nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5CO.NH.NH_2 + 4\,J = N_2 + 4\,HJ + C_6H_5CONH.NHCOC_6H_5.$$

Es wurde daher 1,0 g Cumaranylhydrazid in Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange tropfenweise Jodtinktur zugesetzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte und die Färbung bestehen blieb. Es schied sich hierbei schon sofort ein weisser Körper, das sym. Dicumaranilsäure-

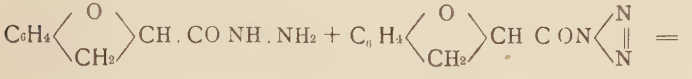
[1]) J. pr. Ch. [II.] 50, 281.

hydrazid aus, der Rest wurde durch Eingiessen in Wasser, worin es unlösich ist, gewonnen.

Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gleichfalls genau bei 229 - 230°.

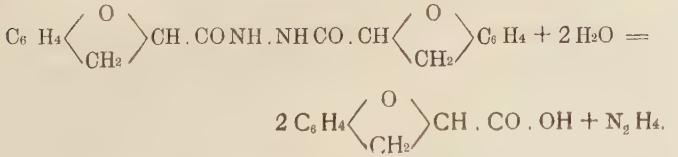
Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr lieferte es ebenfalls Cumaranilsäure.

Das sym. Dicumaranilsäurehydrazid war mit Natriumnitrit und Essigsäure wohl in der Weise entstanden, dass sich intermediär gebildetes Azid mit noch unverändertem Hydrazid, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure, umgesetzt hatte, nach folgender Gleichung:



Das Dicumaranilsäurehydrazid bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol kleine, weisse Nadeln, die sich leicht zu kleinen Warzen anordnen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem Alkohol und Aether.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° liefert es Cumaranilsäure und Diamid (Hydrazin):



Aus 1,0 g Dicumaranilsäurehydrazid konnten so 0,76 g Cumaranilsäure wieder gewonnen werden, entsprechend 75,2 % der theoretisch berechneten Ausbeute.

Analysen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

I. 0,1315 g Substanz gaben 0,3078 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.
II. 0,1342 g „ „ 0,2476 g CO_2 „ 0,0624 g H_2O.
III. 0,1068 g „ „ 0,2571 g CO_2 „ 0,0517 g H_2O.
IV. 0,1168 g „ „ 0,2845 g CO_2 „ 0,0590 g H_2O.
V. 0,2087 g „ „ 0,4963 g CO_2 „ 0,0904 g H_2O.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,1061 g Substanz gaben bei 25° C und 768 mm Barometerstand 8,3 ccm Stickstoff.

II. 0,2100 g Substanz gaben bei 25° und 761 mm 16,5 ccm Stickstoff.

III. 0,1705 g Substanz gaben bei 19° und 762 mm 13,1 ccm Stickstoff.

IV. 0,2042 g Substanz gaben bei 18° und 768 mm 15 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18} H_{16} O_4 N_2$	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 66,66 %	63,80 %	50,30 %	65,64 %	66,43 %	64,84 %
H = 4,93 %	5,26 %	5,16 %	5,3 %	5,65 %	4,81 %
N = 8,64 %	8,82 %	8,77 %	8,85 %	8,58 %	

Da nach oben angegebener Gleichung intermediär Azid gebildet sein musste, so wurde folgendermassen versucht dasselbe zu erhalten:

3,0 g Hydrazid wurden in 1 l Wasser gelöst, stark abgekühlt, mit einer Lösung von 1.5 g Natriumnitrit, dann mit verdünnter Essigsäure im Überschuss versetzt und sofort, ehe noch eine Trübung eintrat mit Natronlauge neutralisiert und ausge-

äthert. Es konnte hierbei jedoch nur unverändertes Hydrazid, erkennbar an seinem Schmelzpunkte bei 148°, erhalten werden.

Bei einem weiterem Versuche wurde nach eben eingetretener Trübung neutralisiert und ausgeäthert. Hierbei wurde neben etwas unverändertem Hydrazid nur der bei 229 bis 230° schmelzende Körper erhalten.

Des weiteren wurden 3,0 g Hydrazid in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Essigsäure in geringem Überschuss versetzt, hierauf am Rückflusskühler einige Zeit gekocht.

Es wurde angenommen, dass sich hierbei das Azid mit dem Alkohol, in bekannter Weise, zu dem Urethan umsetzen werde; aber auch so konnte nur das Dicumaranylhydrazid erhalten werden.

Weiter wurde 1,0 g Hydrazid in Aether gelöst, die Lösung stark abgekühlt und hierauf N_2O_3 (aus $As_2O_3 + HNO_3$) hindurch geleitet. Beim Verdunsten des Aethers verblieb jedoch nur eine schmierige Masse von Zersetzungsprodukten.

Ein in gleicher Weise in absolut alkoholischer Lösung angestellter Versuch verlief ebenfalls resultatlos.

Da nun aber, nach der oben angegebenen Auffassung, zum Entstehen des Dicumaranilhydrazids das intermediäre Auftreten des Azids notwendig war, so lag der Gedanke nahe, mit einem Überschuss von Natriumnitrit das Ausscheiden des Azids zu beschleunigen und somit einer Umsetzung desselben mit noch unverändertem Hydrazid vorzubeugen.

Versuche in dieser Richtung führten zum Ziel und zwar hat es sich bei einer Reihe von Versuchen als zweckmässig erwiesen genau folgendermassen zu verfahren:

3,0 g vollkommen reines Cumaranilsäurehydrazid wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung zu 1 l verdünnt. (In konzentrierterer Lösung zu arbeiten ist zu vermeiden, da sich sonst bei dem starken Abkühlen das Hydrazid teilweise abscheidet.) Die Lösung wurde auf ca. 0—2° abgekühlt, mit der berechneten Menge = 1,5 g Natriumnitrit und mit überschüssiger verdünnter Essigsäure versetzt. Hierauf wurde sofort tropfenweise eine Lösung von noch 1½ g Natriumnitrit zugefügt.

Häufiges Umrühren mit einem Glasstabe beschleunigte die Abscheidung des Azids, das in schneeweissen, voluminösen Flocken ausfiel und sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte.

Dasselbe wurde abgesaugt, auf einem Tonteller abgepresst und im Vakuumexsikkator getrocknet (in der Kälte). Man muss hierbei vorsichtig zu Werke gehen, da das Azid schon bei der Berührung mit der Hand schmilzt.

Das Cumaranilsäureazid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Auf dem Platinbleche erhitzt verpufft es unter Entwickelung stehend siedender Dämpfe des Cyanats. Auch beim Aufbewahren zersetzt sich dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufblähen. In reinem Zustande schmilzt es bei 32° C.

Auf oben angegebene Weise wurden wiederholt aus 3,0 g Hydrazid 2,2—2,4 g Azid erhalten, entsprechend 69,1 bis 75,4 % der theoretischen Ausbeute.

Stickstoffbestimmung.

0,1514 g Substanz gaben bei 762,5 mm Barometerstand und 18° C 28,5 mm Stickstoff, entsprechend 21,81 % N.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2$:	Gefunden:
N = 22,22 %	21,81 %

Es wurde hierbei wie auch Calov[1] vom Azid der Cumarilsäure angibt, die Beobachtung gemacht, dass $^2/_3$ des Stickstoffs schon bei gelindem Erwärmen des Rohrs unter Verpuffen entweichen, während der Rest erst bei stärkerem Erhitzen übergeht.

Umsetzungsprodukte des Cumaranilsäureazids.

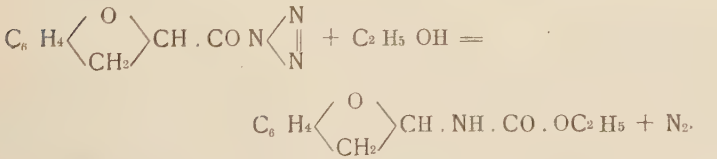
Cumaranylurethan oder 1-Urethylcumaran.

5,0 g Cumaranilsäureazid wurden, nach Curtius[2], in ca. 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht.

Durch Eingiessen in Wasser wurde das Urethan ausgefällt und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten.

Es bildet so weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 105° C, es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



[1]) Calov, Inaug.-Diss. Rostosk 1901.
[2]) J. pr. Ch. [II.] 52, 214.

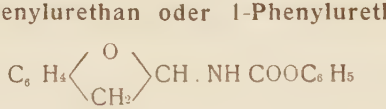
Stickstoffbestimmung.

0,1268 g Substanz lieferten bei 14° C und 765 mm Barometerstand 7,7 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 7,19 % N.

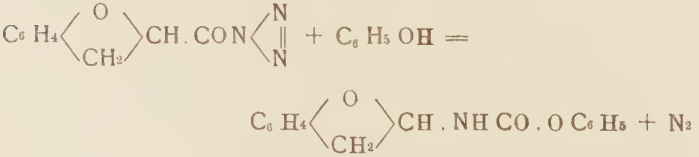
Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:	Gefunden:
N = 6,76 %	N = 7,19 %

In dieser Weise wurde das Urethan wiederholt glatt erhalten und zwar lieferten 5,0 g Azid ca. 3,9—4,8 g Urethan, entsprechend 69,4—87,7 % der Theorie.

Cumaranylphenylurethan oder 1-Phenylurethylcumaran.



4,0 g absolut trocknes Azid wurden in ca. 25,0 g über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, 2,5 g (= etwas mehr als die berechnete Menge) Phenol hinzugefügt und auf dem Wasserbade ca. 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Phenol und Azid reagierten folgendermassen:



Durch Verdunsten des Benzols und Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig verdünntem Alkohol, gewinnt man das Cumaranylphenylurethan rein in Form von schönen, weissen, glänzenden Blättchen vom Smp. 151° C. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,1804 g Substanz gaben bei 17° C und 755 mm Barometerstand 8,6 ccm Stickstoff.

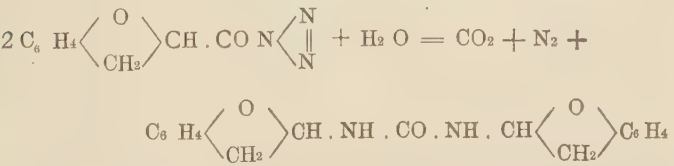
Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$: N = 5,49 %

Gefunden: N = 5,49 %

Dicumaranylharnstoff.

Wie Curtius[1] durch Kochen des Benzazids mit Wasser zum Diphenylharnstoff kommt, so konnte hier aus dem Cumaranylsäureazid der Dicumaranylharnstoff erhalten werden.

Zu diesem Zwecke wurden 2,0 g Azid auf Wasser gebracht und langsam erhitzt. Hierbei schmolz dasselbe zuerst und setzte sich alsdann unter lebhafter Gasentwickelung und Auftreten des stechenden Cyanatgeruches zu dem festen Harnstoff um nach folgender Gleichung:



Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert stellt er ein kleinkristallinisches, weisses Pulver dar. Er schmilzt bei 205° C. ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

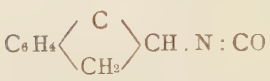
[1]) J. pr. Ch. [II] 52, 211.

Stickstoffbestimmung.

0,1523 g Substanz lieferten bei 19° und 759 mm Barometerstand 12,9 ccm Stickstoff = 9,72 %.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 9,46 %	9,72 %.

Cumaranylcyanat.



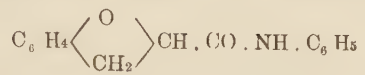
Eine Reihe von Versuchen zur Darstellung des Cyanales in der von Stoermer und Obarski[1] angegebenen Weise durch Erhitzen des Azids in einem indifferenten Lösungsmitte (hier Benzol) scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit des Azids, die meist schon beim Trocknen desselben im Vakuumexsikkator zu einem braunen, schmierigen Produkt führte.

Nur einmal wurde eine geringe Menge eines gelblichen, stechend riechenden Öls erhalten, das beim Aufbewahren durch Abscheidungen eines weissen, festen Körpers, wahrscheinlich des durch die Luftfeuchtigkeit gebildeten Harnstoffs, getrübt wurde.

Eine Analyse desselben wurde nicht gemacht, wohl aber zeigten die Umsetzungsprodukte desselben mit Alkohol resp. Wasser die Schmelzpunkte des Cumaranylurethans resp. Dicumaranylharnstoffs.

[1]) Obarski, Inaug.-Diss. Rostock 1903.

Cumaranilsäureanilid oder Phenylcumaranylamid.



Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzazid konnte Curtius[1] zwei verschiedene Körper erhalten und zwar in verdünnter, aetherischer Lösung Benzanilid nach folgender Gleichung

$C_6H_5CON_3 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5CONHC_6H_5 + N_3H \cdot NH_2C_6H_5$

In überschüssigem Anilin[2] Diphenylharnstoff (Carbanilid):

$C_6H_5CON_3 + NH_2C_6H_5 = N_2 + C_6H_5NHCONHC_6H_5$

Es wurden nun 4,0 g Cumaranilsäureazid in wasserfreiem Benzol gelöst, etwas überschüssiges Anilin zugefügt und ca. 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Hierauf wurde das Benzol verdunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und in viel, mit Essigsäure angesäuertes, Wasser gegossen. Hierbei fiel sofort ein weisser Körper aus, während das überschüssige Anilin als essigsaures Salz in Lösung ging. Der ausgeschiedene Körper wurde aus wenig verdünntem Alkohol umkristallisiert und bildete so kleine glänzende Schuppen vom Smp. 104° C.

Stickstoffbestimmung:

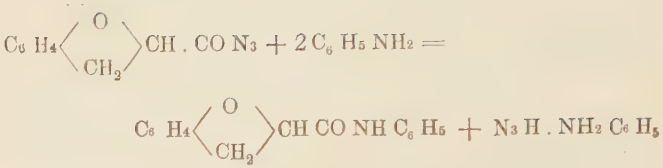
0,1973 g Substanz lieferten bei 752 mm Barometerstand und 16° C 10,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N = 5,85 %	N = 5,90 %

Es hatte sich also hier das Cumaranilsäureanilid gebildet (für den Cumaranylphenylharnstoff wurden 11,02 % N berechnet) nach folgender Gleichung:

---

[1]) J. pr. Ch. [II] 52, 216.
[2]) J. pr. Ch. [II] 52, 217.



Versuche zur Darstellung des 1-Cumaranamins.

(Amidohydrocumarons.)

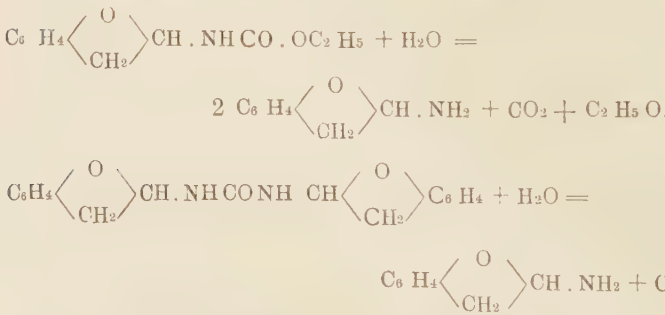
Curtius[1] konnte aus dem Phenylaethylurethan

$C_6H_5NH\,CO\,.\,OC_2H_5$,

resp. dem Diphenylharnstoff (Carbanilid)

$C_6H_5\,CH\,CO\,NH\,C_6H_5$

durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure Anilin erhalten, es war somit anzunehmen, dass man von dem Cumaranylurethan resp. Dicumaranylharnstoff, die ja Derivate des 1-Cumaranamins sind auf dem nämlichen Wege zu dem 1-Cumaranamin gelangen könnte und zwar nach folgenden Gleichungen



Zu diesem Zwecke wurde 1,0 g Cumaranylurethan mit ca. 5 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr eingeschmolzen und ca 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert.

[1]) Ber. 27. I. 778. J. pr. Ch. [II] 52. 212.

Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten keinen Rückstand. Die ausgeätherte, alkalische Lösung wurde nun wieder mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braunrote, schmierige Masse, die weder durch Abkühlen, noch durch Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Auftreten einer Base konnte, wie ersichtlich, nicht beobachtet werden.

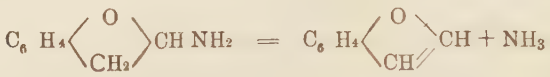
Da hierbei offenbar eine zu weit gehende Zersetzung eingetreten war, wurde der nämliche Versuch mit Natronlauge wiederholt, d. h. 1,0 g Urethan wurde mit ca. 10 ccm 10%iger Natronlauge im Rohr 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit war fast alles in Lösung gegangen, ein Aetherauszug lieferte beim Verdunsten keinen Rückstand, dagegen wurde durch Ansäuern und abermaliges Ausäthern ebenfalls nur eine braune, amorphe Masse erhalten. Über deren chem. Eigenschaften später.

Da die Möglichkeit vorlag, dass die hohe Versuchstemperatur die Verharzung bedingte, so wurden je 0,5 g Urethan mit kalter 10%iger Natronlauge resp. alkoholischer Kalilauge einige Zeit stehen gelassen, aber mit dem nämlichen Resultate: was in Lösung ging wurde verharzt, etwas eines ungelöst zurückbleibenden Körpers erwies sich als unverändertes Urethan, die Flüssigkeit zeigte starken Geruch nach Ammoniak.

In gleicher Zeit waren nun auch mit Salzsäure in der Kälte Versuche angestellt und ich hatte hierbei die Beobachtung gemacht, dass unter deutlicher Gasentwickelung sich das Urethan erst zusammenballte und dann unter Abscheidung kleiner Öltröpfchen zersetzte, wobei etwas einer graubraunen amorphen Schmiere an den Gefässwandungen abgeschieden wurde. Deut-

licher noch wurde die Abscheidung der Öltröpfchen beim Verdünnen mit Wasser und die Flüssigkeit zeigte hierauf, da keine Entwickelung von Salzsäuredämpfen mehr störte, deutlich Cumarongeruch.

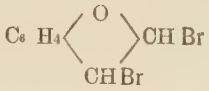
Dieses Auftreten des Cumarons nun gab zu der Vermutung Anlass, dass das aus dem Cumaranylurethan nach oben angegebener Gleichung entstehende 1-Cumaranamin sich sofort beim Entstehen zersetzt unter Bildung von Cumaron und Ammoniak nach dieser Formel:



Ein mit einer grösseren Menge des Urethans in folgender Weise angestellter Versuch bewies vollkommen die Richtigkeit dieser Vermutung:

1,5 g Cumaranylurethan wurde in einem Kölbchen mit ca. 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und mit aufgesetztem Steigrohr ca. ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Gasentwickelung trat hierbei, wie schon angegeben, die Abscheidung von Öltröpfchen ein, eine geringe Menge eines Harzes wurde an den Gefässwandungen abgeschieden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde dieselbe mit Wasser verdünnt und hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging das Cumaron mit über und wurde in der Vorlage in Form von farblosen Öltropfen, die sich unter der wässrigen Flüssigkeit sammelten, abgeschieden. Spuren des Öls entfärbten reichliche Mengen Kaliumpermanganatlösung momentan.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Cumaron durch vorsichtiges Zuträufeln von Bromwasser in das Dibromid



übergeführt. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Chloroform schmolz dasselbe bei 86°.

Zum Nachweis des Ammoniakes wurde der Inhalt des Zersetzungskölbchens mit Natronlauge alkalisch gemacht und nochmals kurze Zeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Inhalt der Vorlage zeigte intensiven Geruch nach Ammoniak, beim Nähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes Nebelbildung und gab mit Nesslers Reagenz einen braunroten Niederschlag.

Trotzdem nach oben gesagtem der Verlauf der Reaktion klar erschien, wurde versucht mit weniger energisch wirkenden Mitteln zur Base zu kommen. So wurde 0,5 g des Urethans mit überschüssigem trocknen Barythydrat in einem Reagenzglase erhitzt: unter Braunfärbung des Gemisches trat auch hier Ammoniakabspaltung ein.

Ferner wurde 0,5 g des Urethans mit genau soviel wasserfreiem Barythydrat, als die zur Bildung der Base notwendige Menge Wasser liefern konnte = 0,41 g desselben, in einem scharf getrockneten Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr einige Zeit im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und der Aether verdunstet, es hinterblieb hier nur unverändertes Urethan, erkennbar an seinem Schmelzpunkt bei 105°.

Unter genau den nämlichen Bedingungen wurde der Versuch wiederholt und die Erwärmung unter Beobachtung der Temperatur im Ölbade vorgenommen. Bei 115° trat hierbei die Zersetzung ein und zwar unter sofortiger Braunfärbung und Abspaltung von Ammoniak.

Mit 30%iger Phosphorsäure reagierte das Urethan in der Kälte nicht, beim Erhitzen trat, der mit Salzsäure analoge, Spaltung ein.

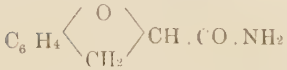
Wie aus der Beschreibung obiger Versnche ersichtlich, wurde bei der Spaltung des Urethans mittels Alkalien, stets ein in Alkalien lösliches, braunrotes Harz erhalten. Bei der trocknen Destillation lieferte dasselbe Cumaron, erkenntlich an seinen charakteristischen Geruch und seiner Eigenschaft Bromwasser und Kaliumpermanganatlösung zu entfärben.

Es wäre noch zu bemerken, dass bei analog ausgeführten Versuchen mit dem Dicumaranylharnstoff und dem Cumaranyl-phenylurethan ebenfalls stets Cumaron und Ammoniak, mit letzterem, wie zu erwarten, nebenbei Phenol erhalten wurde.

Da es somit nicht möglich war über das Cumaranylurethan resp. Phenylurethan und den Dicumaranylharnstoff zu dem 1-Cumaranamin zu gelangen, so wurde versucht über das Cumaranilsäureamid nach der A. W. Hoffmann'schen[1] Reaktion, resp. nach der Graebe'schen[2] Modifikation derselben, die Base zu gewinnen.

[1]) Ber. 15, 762.
[2]) Ber. 35. 3. S. 2747.

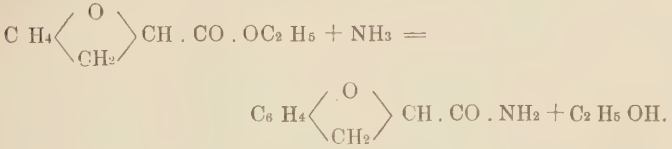
Cumaranilsäureamid.



Zur Darstellung des Cumaranilsäureamids wurden 5,0 g des, nach weiter oben angegebenem Verfahren gewonnenen, Cumaranilsäureesters in wenig Alkohol gelöst und in einer weithalsigen Glasstöpselflasche mit konzentriertem Ammoniak, unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich das Amid, fast die ganze Flüssigkeit erfüllend, aus

Nach dem Absaugen wurde dasselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete so schöne, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 148—149°.

Dieselben sind ziemlich unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Reaktion trat nach folgender Gleichung ein:

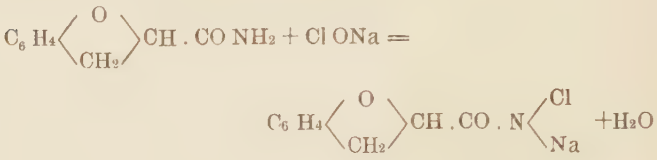


Stickstoffbestimmung.

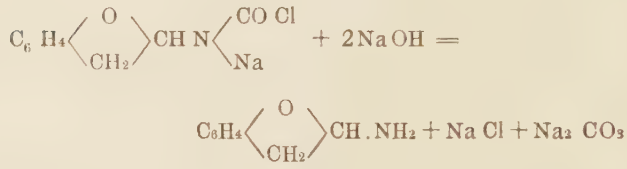
0,2783 g Substanz gaben bei 761 mm Barometerstand und 16° C 20,3 ccm Stickstoff, entspr. 8,52 %.

Berechnet für $C_9H_9O_2N$:	Gefunden:
N = 8,58 %	8,52 %

Die Bildung des 1-Cumaranamins aus dem Säureamid sollte nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1. 

2.

3. 

Zu diesem Versuch nach der Graebe'schen Form musste zuerst eine Natriumhypochloridlösung von bestimmtem Gehalt an unterchloriger Säure dargestellt werden. Dies geschah folgendermassen.[1]

In einen Kolben von ca. 400—450 ccm Inhalt wurden 50 g reines Kaliumpermanganat gebracht und der Kolben mittelst gut schliessenden Gummistopfens verschlossen. Durch einen Tropftrichter wurden nun langsam 300—330 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 hinzuträufeln gelassen. Das sich entwickelnde Chlor wurde durch eine kleine Waschflasche in eine Lösung von 100 g Aetznatron in 800 ccm Wasser geleitet. Das Einleiten des Chlors wurde gegen Ende der Reaktion durch Erwärmen beschleunigt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde zu 1000 g

[1]) Ber. 35. 3. S. 2753. (1902.)

aufgefüllt. Der angewandten Permanganatmenge entsprechen 55 g Chlor, in 100 g sind also 5,5 g Cl enthalten.

Es wurden 1,5 g Cumaranilsäureamid mit der nach oben angegebenen Gleichung berechneten Menge Natriumhypochloritlösung = 5,94 g auf dem Wasserbade auf ca. 80° erwärmt. Unter Auftreten von Ammoniakgeruch ging hierbei das Amid in Lösung. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und der Aether verdunstet. Es hinterblieb hierbei kein Rückstand, dagegen wurde nach dem Ansäuern und abermaligen Ausäthern wieder braunes Cumaronharz erhalten.

Der gleiche Versuch wurde nun nochmals mit 1,5 g Amid und 5,94 g Natriumhypochloritlösung in der Weise wiederholt, dass die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen sollte. Die Einwirkung begann fast momentan, unter Braunfärbung war nach einstündigem Stehen unter Umschütteln alles in Lösung gegangen; die Reaktionsprodukte waren die nämlichen wie bei dem in der Wärme ausgeführten Versuche.

Auch Abkühlen der Flüssigkeit mit Eis auf ca. 4° C führte zu keinem anderen Resultate.

Da es nach obigen Ausführungen nicht möglich war das 1-Cumaranamin oder zunächst ein entsprechendes Chloramid zu erhalten, da dasselbe sich momentan in Cumaron und Ammoniak resp. Ammoniumchlorid spaltet, so war es interessant das Verhalten des 2-Cumaranamins (2-Amidohydrocumarons) kennen zu lernen.

Phenoxylessigsäure.

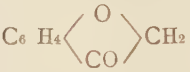
$C_6H_5O.CH_2.COOH$.

Die Säure wurde dargestellt nach den Angaben von Heintz[1] durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenol und Monochloressigsäure.

Durch Umkristallisieren aus Wasser wurde dieselbe in schönen, weissen Nadeln vom Smp. 96° erhalten.

Zum Verarbeiten auf Cumaranon wurde dieselbe, nach dem Absaugen, auf Tontellern getrocknet.

Cumaranon.



Das Cumaranon wurde auf dem von Stoermer und Bartsch[2] angegebenen Wege aus Phenoxylessigsäure durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyd erhalten und zwar wurden immer nur 5,0 Säure zur Kondensation verwandt. Um diesen umständlichen Weg zu vermeiden, wurden auch einmal 10,0 g Phenoxylessigsäure mit 16,0 g Phosphorpentoxyd der trocknen Destillation unterworfen. Unter Verkohlung des Kolbeninhaltes gingen ca. 1,0–1,5 g eines bräunlichen Öles über. Es zeigte dies mit Fehlings Lösung nur geringe Rotfärbung (Cumaranon) hatte starken Geruch nach Phenol, gab mit Bromwasser einen Niederschlag und mit Eisenchloridlösung schöne Violettfärbung.

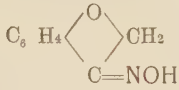
---

[1]) Heintz, Jahresberichte 1859 S. 364.

[2]) Bartsch, Inaug.-Diss. Rostock 1900. Ber. 1900. 3, 3177.

Das nach Stoermer und Bartsch gewonnene reine Cumaranon gab die charakteristische Reaktion[1] mit Fehlingscher Lösung und bildete weisse, an der Luft leicht gelb werdende Nadeln vom Smp. 101°.

Oxim des Cumaranons.

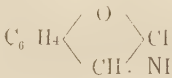


Zur Darstellung des von Stoermer und Bartsch[2] erhaltenen Cumaranonoxims wurden 15,0 g Cumaranon in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge = 7,66 g Hydroxylaminchlorhydrat und einer Lösung von 16,5 g Natriumcarbonat in wenig Wasser, versetzt und ca. 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der heiss mit etwas Wasser versetzten Lösung schied sich beim Erkalten das Oxim in gelblichen Nadeln aus und hatte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 159° C.

Auf diese Weise wurde das Oxim wiederholt in Ausbeuten von 68—100% erhalten. Aus den Mutterlaugen lässt sich eventuell durch Ausfällen mit Wasser noch etwas Oxim gewinnen.

2-Amidocumaran.

(2-Cumaranamin, 2-Amidohydrocumaron)



[1]) Ber. 30. 1082.

[2]) Bartsch, Inaug.-Diss. Rostock 1900.

Wie Goldschmidt[1] durch Reduktion des Benzaldoxims mittels Natriumamalgam zum Benzylamin kommt, musste es möglich sein, aus dem Cumaranonoxim die entsprechende Base zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 15,0 g Cumaranonoxim in 160 g absolutem Alkohal gelöst, auf dem Wasserbade auf 40° C erwärmt und 20,0 g Eisessig zugesetzt. Nun wurde in die Mischung unter kräftigem Umschütteln nach und nach ein grosser Überschuss 2½ %iges Natriumamalgam (500 g) und weiter so viel Eisessig eingetragen, dass dieselbe stets sauer blieb. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die durch die Reaktion steigende Temperatur nicht über 50° kam, was eventuell durch Kühlen des Gefässes erreicht wurde.

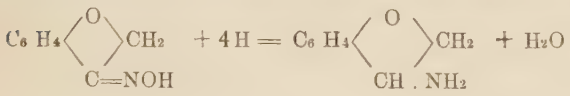
Nachdem sämtliches Amalgam zersetzt war, wurde das Reaktionsprodukt von dem abgeschiedenen Qecksilber getrennt und in viel Wasser gegossen. Zur Entfernung von unverändertem Oxim wurde wiederholt ausgeäthert. Die klare, farblose Lösung wurde nun mit Natronlauge unter guter Kühlung alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde durch Stehenlassen über wasserfreiem Baryumoxyd getrocknet und hierauf der Aether abdestilliert; hierbei hinterblieb die Base als gelblich gefärbtes Öl.

Zur Reindarstellung wurde dasselbe der Vakuumdestillation unterworfen und ging es bei verschiedenen Destillationen bei folgenden Temperaturen konstant über:

bei 122° und 18 mm Druck.
„ 126—128 „ 21—22 „ „
„ 133° „ 29 „ „

[1]) Ber. 19, 3232

Die Base entsteht aus dem Oxim nach folgender Gleichung:



Analysen:

0,2649 g Substanz gaben 0,6874 g Kohlensäure und 0,1631 g Wasser entspr. 70,77 % C und 6,84 % H; ferner gaben 0,2050 g Substanz 18,5 ccm Stickstoff bei 750 mm Barometerstand und 17° C = 10,33 % N.

Berechnet für C_8H_9ON:	Gefunden:
C = 71,11 %	C = 70,77 %
H = 6,66 „	H = 6,84 „
N = 10,37 „	N = 10,33 „

Aus 15 g Oxim wurden nach obiger Darstellungsweise 6,1 g reine Base erhalten und etwas Oxim wieder gewonnen.

Das 2-Cumaranamin bildet in reinem Zustande ein klares, farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das beim Aufbewahren leicht eine gelbe Farbe annimmt.

Beim Abkühlen erstarrt dasselbe bei — 10° noch nicht.

Es hat bei 17° C das spezifische Gewicht von 1,1303 (im Pyknometer bestimmt). Der Brechungsindex n_D wurde bei 19° C = 1,5645 gefunden.

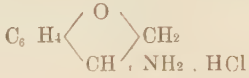
Aus diesen Zahlen ergibt sich nach der n^2-Formel die Molekularrefraktion M = 38,86, während C_8H_9ON $\frac{=}{3}$ 38,97 verlangt.

Die Base hat einen eigentümlichen, nur schwachen Geruch, sie zieht an der Luft begierig Kohlensäure an, in das feste Carbonat übergehend.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, flüchtig mit Wasser — nicht mit Aetherdämpfen.

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurden folgende Derivate dargestellt:

Das salzsaure Salz.



Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische, wasserfreie Lösung des Amins. Es fiel als voluminöser weisser Niederschlag aus und wurde, nach dem Absaugen, durch Umkristallisieren in Form von weissen, derben Nadeln erhalten. An der Luft aufbewahrt zieht es keine Feuchtigkeit an.

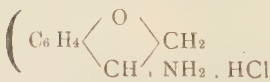
In absolutem Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Über sein sonstiges Verhalten später.

Analyse.

0,2251 g Substanz gaben 0,1886 g Chlorsilber oder 0,0466 g = 20,71 % Cl.

Berechnet für $C_8 H_{10} ON Cl$:	Gefunden:
20,70 % Cl.	20,71 % Cl.

Das Platinsalz.



Zur Gewinnung des Platindoppelsalzes wurden 0,5 g salzsaures Salz der Base in wenig Wasser gelöst und mit der

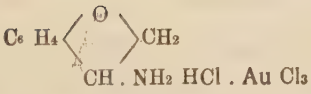
berechneten Menge = 0,5 g Platinchlorid versetzt. Beim Eindunsten der Lösung wurde es gewonnen und durch Umkristallisieren aus wenig heissem Wasser in Form von derben, gelbroten Kristallen erhalten, die sich bei 220° braun färbten bei 300° aber noch nicht schmolzen.

Analyse.

0,1130 g Substanz hinterliessen nach wiederholtem Glühen 0,0321 g Platin.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$:	Gefunden:
28,52 % Pt.	28,40 % Pt.

Das Goldsalz.



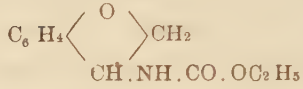
Das Goldsalz wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung von 0,35 g salzsaurem Salz der Base in wässriger Lösung mit 0,62 g Goldchlorid. Beim Verdunsten der Lösung schied sich dasselbe in Form von gelben, glänzenden Blättchen aus. Es schmilzt bei 161° unter Zersetzung.

Analyse.

0,0910 g Substanz ergaben, bis zur Gewichtskonstanz geglüht, 0,0377 g = 41,42 % Gold.

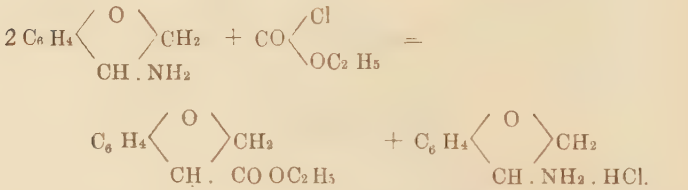
Berechnet für $C_8H_{10}ONCl_4Au$:	Gefunden:
41,26 % Au.	41,42 % Au.

Das 2-Urethylcumaran.



Die Darstellung dieses Körpers war deshalb interessant, weil wie oben angegeben, speziell die Eigenschaften des 1-Urethylcumarans untersucht waren.

Wie man durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureester das Aethylurethan erhält, so musste man aus 2-Cumaranamin und Chlorkohlensäureester den verlangten Körper gewinnen können nach folgender Gleichung:



1,0 g des 2-Cumaranamins wurden in absolutem Aether gelöst und mit 0,403 g Chlorkohlensäureester versetzt. Hierbei schied sich das salzsaure Salz des Base als weisser Niederschlag aus und wurde durch Abfiltrieren entfernt. Der Aether wurde hierauf verdunstet, wobei das Urethan hinterblieb, das durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde, in Form von sehr leichten, langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5°.

Aus 1,0 g der Base wurden 0,66 g des Urethans = 86,8 % der Theorie erhalten, ausserdem 0,5 g des nach obiger Gleichung entstandenen salzsauren Salzes.

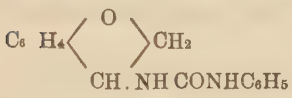
Das Urethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; über sein chemisches Verhalten weiter unten.

Analyse.

0,1556 g Substanz gaben bei 21° und 765 mm Barometerstand 9,1 ccm N.

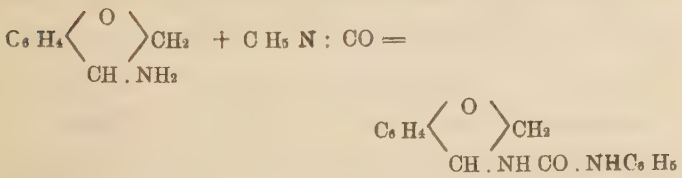
Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:	Gefunden:
N = 6,76 %	N = 6,79 %

Cumaranylphenylharnstoff.



Zur Darstellung des Harnstoffs wurden 0,5 g des 2-Cumaranamins in absolutem Aether gelöst und eine Lösung der berechneten Menge = 0,44 g Phenylcyanat in Aether hinzu gefügt. Hierbei schied sich sofort der Körper als weisser kristallinischer Niederschlag aus, wenig desselben wurde noch durch Verdunsten des Aethers erhalten. Durch Umkristallisieren aus, mit wenig Wasser verdünntem, Alkohol wurde dasselbe in Form von langen, weissen Nadeln erhalten, die bei 204° schmolzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol.

Seine Entstehung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Analyse.

0,1882 g Substanz gaben bei 20,5° C und 768 mm Barometerstand 18,3 ccm Stickstoff.

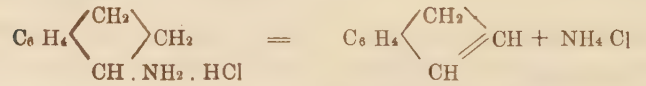
Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$: 11,02 % N

Gefunden: 11,22 % N.

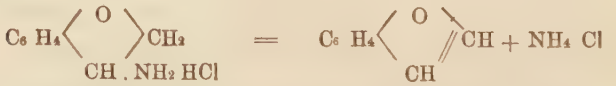
Die Ausbeute aus 0,5 g der Base betrug 0,9 g des Harnstoffs = 96,7 % der Theorie.

Verhalten des salzsauren Salzes des 2-Cumaranamins bei der trocknen Destillation.

Nach den in der Einleitung erwähnten theoretischen Überlegungen war zu erwarten, dass wie F. St. Kipping[1] durch durch Erhitzen von α-Hydrindaminchlorhydrad fast quantitativ Chlorammonium und Inden erhält:



man durch trockne Destillation des salzsauren 2-Cumaranamins Cumaron und Chlorammonium erhalten konnte, nach folgender Gleichung:



Zur Vornahme dieses Versuches wurden 1,0 g trocknes, salzsaures 2-Cumaranaminchlorhydrat in einem trocknen Kölbchen rasch erhitzt. Unter teilweisem Schmelzen und Sublimation eines weissen Körpers gingen hierbei reichliche Mengen eines gelblichen Öles über. Dasselbe wurde durch Destillation gereinigt und ging hierbei bei 172°, dem Siedepunkte des Cumarons über.

---

[1]) C 1900 I. 770.

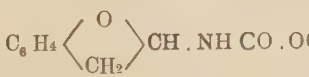
Zur weiteren Charakterisierung desselben wurde 1 Tropfen in Wasser suspendiert und mit Bromwasser geschüttelt: hierbei schied sich ein gelber, fester Körper aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Chloroform bei 87° C den Schmelzpunkt des Cumarondibromids zeigte.

Spuren des Öls entfärbten Kaliumpermanganatlösung momentan. Der in dem Destillationskölbchen zurückbleibende, leicht sublimierende Körper wurde zur Entfernung von unverändertem, salzsaurem 2-Cumaranamin wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es zeigte hiernach alle Eigenschaften des Ammoniumchlorids. Mit Silbernitratlösung gab er einen dicken, weissen Niederschlag von Chlorsilber, mir verdünnter Natronlauge erwärmt, trat Ammoniak auf, welches in Wasser gelöst mit Nesslers Reagenz den charakteristischen, braunroten Niederschlag gab.

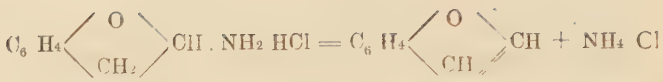
Es war somit einwandfrei bewiesen, dass sich das 2-Cumaranaminchlorhydrat bei der trocknen Destillation glatt in Chlorammonium und Cumaron spaltet.

Verhalten des 2-Cumaranamins gegen Salzsäure.

Wie weiter oben beschrieben ist, erhält man bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das 1-Urethylcumaran



schon in der Kälte Cumaron, indem das intermediär gebildete 1-Cumaranaminchlorhydrat sich momentan in Cumaron und Ammoniumchlorid spaltet:



Es erschien somit interessant auch das Verhalten des 2-Cumaranamins gegen Salzsäure kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurden 0,5 g des salzsauren Salzes desselben, mit ca. 5 ccm konzentrierter Salzsäure ca. 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb 2-Cumaranamin, dasselbe wurde in das salzsaure Salz übergeführt und dieses durch seinen Schmelzpunkt bei 226° charakterisiert.

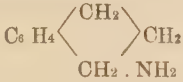
Des weiteren wurden 0,5 g 2-Cumaranaminchlorhydrat mit ca. 5 ccm konz. Salzsäure ca. 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt an den Wandungen braune Harzabscheidung und nach dem Verdünnen mit Wasser deutlichen Geruch nach Cumaron. Er wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat waren Cumaron und Ammoniak enthalten; ersteres wurde durch den Schmelzpunkt seines Dibromids und sein Verhalten gegen Kaliumpermanganatlösung, das Ammoniak durch seinen Geruch, die Nebelbildung mit Salzsäure und sein Verhalten gegen Nesslers Reagenz identifiziert.

Während also das 1-Cumaranaminchlorhydrat schon im Entstehungsmomente in Cumaron und Chlorammonium zerfällt, tritt die gleiche Spaltung beim 2-Cumaranaminchlorhydrat erst beim Erhitzen im Rohr auf 120—130° ein.

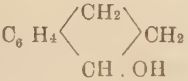
Versuche zur Darstellung des 2-Cumaranols,

(2-Oxyhydrocumaron.)

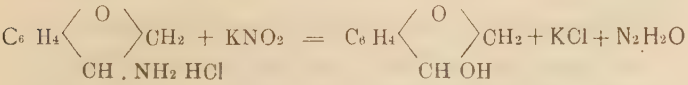
Wie A. Koenig[1] durch Einwirkung von Nitrit auf das 2-Amidohydrinden o. Hydrindamin



das Oxyhydrinden



erhält, wurde versucht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das 2-Cumaranamin z. 2-Cumaranol zu kommen nach folgender Gleichung:



1,0 g salzsaures 2-Cumaranamin wurde in ca. 30 g Wasser gelöst und, nach Zusatz von 2,5 g reinem Kaliumnitrit, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Anstatt des erwarteten Carbinols, trat aber hierbei Geruch nach Cumaron und die Abscheidung von braunen Flocken von polymerem Cumaron auf. Beim Ausäthern hinterblieb nur Cumaronharz, das beim Destillieren etwas Cumaron lieferte.

Bei einem weiteren Versuch wurde, direkt nach dem Erwärmen, mit Wasserdämpfen destilliert und hierbei beträchtliche Mengen Cumaron erhalten. Es hatte somit jedenfalls das intermediär gebildete Carbinol momentan Wasser abgespalten.

Diesen Misserfolg einer zu starken Erwärmung zuschreibend, erwärmte ich 1,0 g des salzsauren Salzes mit der berechneten

[1]) Ber. 26. R. 708. Annal. 275, 350.

Menge KNO_2 gelinde, bis eben eine leichte Trübung eintrat. Beim Ausäthern der abgekühlten Flüssigkeit und Verdunsten des Aethers im Vakuum erhielt ich etwas eines mit Harz verunreinigten Öles, das beim Abkühlen nicht erstarrte und beim Versuche es durch Destillation zu reinigen, bei ca. 90° und 18 mm Druck nur etwas Cumaron lieferte.

Da beim Stehenlassen des salzsauren 2-Cumaranamins in wässriger Lösung mit Natriumnitrit scheinbar keine Reaktion eintrat, beim Erwärmen aber Cumaronabspaltung stattfand, so wurde versucht auf folgende Weise zum Ziele zu kommen.

1,0 g des salzsauren Salzes wurden in ca. 20 ccm Wasser gelöst, ca. 3,0 g Kaliumnitrit hinzugefügt mit der kalten Lösung tropfenweise, verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich hierbei ein gelbes Öl aus. Mit Aether ausgezogen, erstarrte dasselbe nach dem Verdunsten des Aethers zu derben, weissen bei 65° schmelzenden Kristallen. Bei einem weiteren in gleicher Weise ausgeführten Versuche schied sich der Körper aus der wässrigen Flüssigkeit direk fest aus.

Derselbe wurde zuerst für das Carbinol gehalten, jedoch zeigte sich, dass er Stickstoff enthielt und bei einem Versuche ihn zu destillieren Cumaron und rote Dämpfe vom NO_2 lieferte.

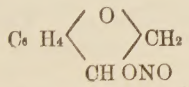
Es bestanden nun zwei Möglichkeiten: es konnte sich, wie es Bamberger[1] bei der Darstellung der Naphtylcarbinole o Naphtobenzylalkohle aus den entsprechenden Aminen, beobachtet hat, das Nitrit der Base gebildet haben. Hiergegen sprach aber:

1. die unten angeführte Analyse, die nur 8,53 % Stickstoff lieferte, während für das Nitrit 15,38 % berechnet wurden.

[1]) B. 21, 257.

2. das Auftreten von NO_2 bei der Destillation, da das Nitrit beim Erwärmen hätte in Carbinol, Stickstoff und Wasser zerfallen müssen.

Es konnte demnach nur noch der Salpetrigsäureester sein, der sich aus intermediär gebildetem Carbinol mit überschüssiger salpetriger Säure gebildet hatte.



Für die Richtigkeit dieser Vermutung sprachen nachfolgende Analysen, sowie die Eigenschaft des Körpers beim Erhitzen NO_2 abzuspalten.

Analysen.

0,1283 g Substanz lieferten 0,0462 g Wasser und 0,2724 g Kohlensäure, entspr. 3,99 % H und 58,61 % C.

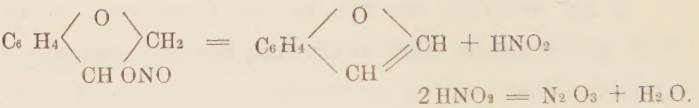
0,1731 g Substanz gaben bei 21° C und 759 mm Barometerstand 13,00 ccm Stickstoff = 8,53 % N.

Berechnet für $C_8 H_7 O_3 N$.	Gefunden:
C = 58,18 %	C = 58,61 %
H = 4,24 „	H = 3,99 „
N = 8,48 „	N = 8,53 „

Der Ester bildete nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol weisse, glänzende Blättchen, die bei 65° C schmolzen.

Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin.

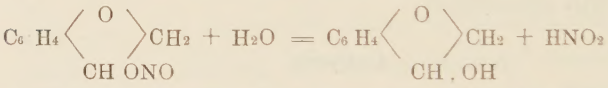
Beim Erhitzen zerfällt derselbe nach folgender Gleichung in Cumaron und salpetrige Säure:



$$2\,HNO_2 = N_2O_3 + H_2O.$$

N_2O_3 wurde durch Einsaugen der roten Dämpfe in Schwefelsäure und Überschichten derselben mit Ferrosulfatlösung nachgewiesen, das Cumaron durch sein schon früher angegebenes Verhalten gegen Bromwasser und Kaliumpermanganatlösung identifiziert.

Da es somit relativ leicht war, den Salpetrigsäureester zu erhalten, so wurde versucht aus diesem durch Verseifung das Carbinol zu erhalten nach folgender Formel:



Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt.

1. ein Teil des Esters wurde mit 10%iger Salzsäure erwärmt, hierbei traten rote Dämpfe von NO_2 auf und Cumaron wurde abgespalten.

2. Beim Kochen mit Wasser und darauffolgender Wasserdampfdestillation wurde gleiche Spaltung beobachtet.

3. Mit 10%iger Natronlauge trat schon in der Kälte Rotfärbung ein, der Ester wurde beim Erwärmen gelöst; beim Ausäthern hinterblieb kein Rückstand. Es wurde dann angesäuert und abermals ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braune, schmierige Masse, wie ich sie auch beim Behandeln des 1-Urethylcumarans mit Kalilauge, sowie des Cumaranylsäureamids nach der Hofmann'schen Reaktion erhalten habe.

Das gleiche Resultat wurde durch ca. 1 tägige Einwirkung von kalter, alkoholischer Kalilauge erhalten.

Dagegen wurde in 2 Fällen folgende Beobachtung gemacht:

Löst man den Ester in kalter Natronlauge, worin er sich in reinem Zustande vollkommen farblos löst, übersäuert sofort mit Salzsäure und äthert aus, so erhält man, beim Verdunsten des Aethers im Vakuum, einen weissen Körper, der bei zwei Versuchen den Schmelzpunkt 71 resp. 77 zeigte.

Dasselbe enthielt keinen Stickstoff mehr und lieferte mit Wasser erhitzt und darauffolgender Wasserdampfdestillation Cumaron.

Leider konnte derselbe nicht analysiert werden, da die geringen Mengen, in der er erhalten war, sich, beim Versuche ihn im Vakuumexsikkator zu trocknen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, innerhalb kurzer Zeit, zu einer schmierigen Masse zersetzten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer meinen verbindlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die bereitwilligst mir erteilten wertvollen Ratschläge.